

Rec'd PCT/PTO 21 DEC 2004

PCT/JP03/08475

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 4日

REC'D 29 AUG 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-195742

[ST.10/C]:

[JP2002-195742]

出 願 人

Applicant(s):

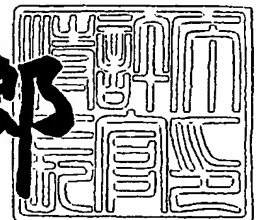
日産化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3049471

【書類名】 特許願

【整理番号】 4409000

【提出日】 平成14年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B02C 17/00
C01F 17/00

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

 【氏名】 太田 勇夫

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

 【氏名】 谷本 健二

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機
能材料研究所内

 【氏名】 山田 元

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

 【氏名】 高熊 紀之

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 藤本 修一郎

 【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005212

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ボールミル装置を用いたセリウム化合物の粉碎方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉碎メディアの深さ H_b との H_b / r 比が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299 / r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法。

【請求項 2】 セリウム化合物の粉碎が湿式又は乾式で行われる請求項 1 に記載のセリウム化合物の粉碎方法。

【請求項 3】 セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体から粉碎メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉碎メディアの深さ H_b との H_b / r 比が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299 / r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物スラリーの製造方法。

【請求項 4】 セリウム化合物が酸化セリウムである請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 ボールミル容器の回転速度が N_c の 10% 以上で操作される請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】 ボールミル容器の半径 r が $5 \sim 50$ センチメートルである請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】 粉碎メディアが、部分安定化ジルコニアのボールである請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】 粉碎メディアの直径が $0.3 \sim 2.5$ ミリメートルである請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、ボールミル装置を用いる酸化セリウム粒子に適した粉碎方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

「塗料の流動と顔料分散」202～222頁（TEMPLE, V. PATTON 著、植木憲二監訳、昭和46年発行、共立出版（株））には、ボールミル粉碎で使用する装置の粉碎効果を支配する物理的要因は、ボールミル容器では大きさ（半径 r ）及び回転速度 $r \text{ p m}$ がある。ビーズに関しては、ビーズの充填量（ここではビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r （ cm ）に対する比 H_b / r 、又は容器の内容積に対する割合で示す。）、ビーズの材質、ビーズの径、ビーズの形状（球状、円柱状など）が挙げられる。これら物理的要因のうちビーズの充填量は、 H_b / r が 1.0（ビーズの充填量ではボールミル容器の内容積に対して 50%）の時、消費動力が最大になり最も粉碎効率が良いと記載されている。

【 0 0 0 3 】

しかしビーズの充填量が 30%（ H_b / r では 0.6）以下のようにビーズ量が少ない場合、ボールが容器の内壁に沿って滑りはじめると同時に著しく内壁を損傷するため、実際の生産工程では、ビーズ量をボールミル容器の全容積の $1/3$ から $1/2$ （ H_b / r が 0.66～1.0）に保つのが一般的であると記載されている。

【 0 0 0 4 】

ボールミル分散ではボールはミルの動きにつれて回転方向に徐々に高く持ち上げられてゆく。やがてボールの下に何も支えがなくなるところまで上昇すると、このボールは多くのボールと共になだれ運動の中に巻き込まれて、あちこちにぶつかりながらボールの表面を滑り転がってミルの下方に落ちていく。（なだれ現象）

さらにミルの回転速度が増加すると、ボールはなだれ現象というよりも蒸気が

充満した空間中に滝のように落下するようになる。(滝現象)

またさらに回転速度が増大すると、遠心力のためにボールはミルの内壁に付着したまま回転するようになる。(固着現象／固着状態)

固着状態では全く分散が行われないことは明かである(ボールとミルベースと相対的に全く動かない)。滝現象状態ではボールとミル内壁の損傷が大きく、また分散も不十分である。したがってこれらの現象は望ましくない状態で、なだれ状態の時のみ顔料分散が非常に効果的に行われ、これこそボールミルの分散における理想状態であると記載されている。

容器の回転速度は、 r の単位をセンチメートルで表して、なだれが生じる最適回転速度 $N_0 = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ (但し著書では、 r の単位を $feet$ で表し $RPM_0 = (37 - 3.3r) / r^{1/2}$ と表記されている。) がボールミルの粉碎における理想状態であると記載されている。実際の生産工程ではこれらのビーズ充填量及び容器の回転速度で一般的に行われていることが記載されている。ここでなだれが生じる最適回転速度 $N_0 = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ の式は、臨界回転速度 N_c が $N_c = 60g^{1/2} / 2\pi r^{1/2} = 299 / r^{1/2}$ で得られ、また $N_0 = (0.68 - 0.002r) N_c$ (但し著書では、 r の単位を $feet$ で表し $rpm_0 = (0.68 - 0.06r) rpm_c$ と表記されている。) の関係があることから得られることが記載されている。

【0005】

また、「化学装置」2001年9月号50～54頁に、ステンレススチール製ミル径が78mm～199mmのボールミル装置、スチール製ビーズの10.2mm径で水酸化アルミニウム粉末の粉碎が記載されている。この粉碎条件は、ビーズ充填率で20～80%、回転数で臨界回転速度の0.6～1.3倍で行った試験結果が報告されている。その結果、ビーズ充填率が40～80%では臨界回転数の80%で粉碎速度が最大になる、ビーズ径が大きいほど粉碎速度が速い、ビーズ充填率は60%を超えると粉碎速度が低下することが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

酸化セリウム粒子は、シリカを主成分とする基板の研磨剤として広く用いられ

ているが、近年スクラッチなどの表面欠陥がない高品質の研磨面が得られる酸化セリウム研磨剤が強く求められている。一方では、生産性を落とさないために研磨速度を維持することも強く求められている。このためスクラッチ発生の原因となる未粉碎の粗大粒子や、研磨速度低下の原因となる過粉碎された微細粒子の数を極力減らした酸化セリウム粒子にしなければならない。即ち、酸化セリウム粒子の粒度分布をより一層シャープに制御できる製造方法が求められている。

【0007】

酸化セリウム粒子を微細化するため部分安定化酸化ジルコニアビーズやアルミナビーズ等を粉碎メディアにしたボールミル粉碎などが行われるが、酸化セリウムに対してこれらのビーズは非常に硬いので、通常行われている粉碎条件では粉碎が過激すぎるため、酸化セリウム微粒子の粒度分布が非常に広がってしまう。

【0008】

本願発明はこれを解決し、ボールミル装置を用い、粒度分布の狭い酸化セリウム粒子を得る粉碎方法を提供するものである。本願発明で得られた酸化セリウム粒子の粒度分布は狭いため、研磨剤として研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化が可能である。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉碎メディアの深さ H_b との H_b/r 比が1.2～1.9であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の50%以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法、

第2観点として、セリウム化合物の粉碎が湿式又は乾式で行われる第1観点到記載のセリウム化合物の粉碎方法、

第3観点として、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体から粉碎

メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉砕メディアの深さ H_b との H_b / r 比が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299 / r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物スラリーの製造方法、

第4観点として、セリウム化合物が酸化セリウムである第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の方法、

第5観点として、ボールミル容器の回転速度が N_c の 10% 以上で操作される第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の方法、

配6観点として、ボールミル容器の半径 r が $5 \sim 50$ センチメートルである第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の方法、

第7観点として、粉砕メディアが、部分安定化ジルコニアのボールである第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の方法、及び

第8観点として、粉砕メディアの直径が $0.3 \sim 25$ ミリメートルである第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本願発明は、セリウム化合物を粉砕メディアを用いてボールミル装置により粉砕する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉砕メディアの深さ H_b との H_b / r 比が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299 / r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉砕方法である。

【0011】

本願発明は、粉末状のセリウム化合物を乾式で粉砕する方法と、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒媒体を湿式で粉砕する方法で行うことができる。

【0012】

即ち湿式法においては、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒媒体から

粉碎メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉碎メディアの深さ H_b との H_b / r 比が 1.2 ~ 1.9 であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 N_c の 50 % 以下の回転速度で行うことによりセリウム化合物スラリーを製造することができる。

【 0 0 1 3 】

本願発明で用いられるセリウム化合物は酸化セリウムを好ましく用いることができる。研磨メディアと共にボールミル容器に入れるこれらの酸化セリウムは、市販の数 ~ 10 数 μm の六角板状の炭酸セリウムを 400 ~ 1200 $^{\circ}C$ で焼成することにより得られる粒子径 0.1 μm 以上、好ましくは 0.1 ~ 100 μm の範囲の酸化セリウム粒子を使用することができる。また平均粒子径が 1 μm 以下又は数 μm の市販の酸化セリウム粉末も使うことができる。

【 0 0 1 4 】

また酸化セリウムに限らず、炭酸セリウムなどの非水溶性セリウム化合物を用いることも可能である。

【 0 0 1 5 】

ボールミル容器の半径を大きくすると容器の回転によりもち上げられるビーズのポテンシャルが大きくなるため自然落下による衝撃エネルギーが大きくなり過粉碎されて微細粒子が出来やすい。特にセリウム化合物、例えば酸化セリウムの様な比較的柔らかい物質をジルコニア等の比較的堅いメディアで粉碎する際は、この半径 r の範囲は重要である。本願発明に用いられるボールミル容器は半径 r が 5 ~ 25 cm の範囲で使用する事が好ましい。

【 0 0 1 6 】

ビーズの充填量は、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が 1.2 ~ 1.9 (ビーズの充填量では内容積に対して 63 ~ 97 %) であり、通常のボールミルを用いる粉碎で使用される場合 (例えば H_b / r として 0.63 ~ 1.0、内容積に対して 33 ~ 50 %) に比べて高い値に設定されている。これにより、通常の粉体の粉碎で理想とされるビーズのなだれ状

態が再現される現象を発生しない条件で操作することができる。

【0017】

H_b/r が 1.2 ~ 1.9 の範囲に設定した場合、粉碎メディアと共にボールミル内に入れる粉碎物（乾式粉碎の場合はセリウム化合物、湿式粉碎の場合はセリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒スラリー）は、粉碎メディア：粉碎物の容積比で 1 : 0.5 ~ 1 : 1.2 の範囲で行われる。この割合で粉碎メディアと粉碎物をボールミル容器に入れた場合、両者を合わせた容器内での容積は、全容積に対し 65 ~ 99.5 % である。また粉碎スラリーは、水性又は有機溶媒中にセリウム化合物を固形分濃度で 1 ~ 70 重量% 含有するものである。

【0018】

またボールミル容器の回転速度も、臨界回転速度の 50 % 以下で、しかも分散が効率的に行われるとされるなだれを生じる最適回転速度 $N_0 = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ の 80 % 以下にすることにより、通常の粉体の粉碎で理想とされるピーズのなだれ状態が再現される現象を発生する条件から外した。

【0019】

本願発明では、臨界回転速度 N_c の 10 % から 50 % の回転速度の範囲で粉碎が行われる。この回転速度は、なだれが生じる最適回転速度 $N_0 = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ では 20 % から 80 % の回転速度の範囲に相当する。このように本願発明は、一般的に言われる粉碎効率が最も良いとされる粉碎条件から逸脱した条件を選択することにより、粒度分布の狭いセリウム化合物、特に酸化セリウム粒子が得られる。そして、湿式法を選択することにより、酸化セリウムスラリーを製造することができる。

【0020】

この様に通常の粒子の最適粉碎条件に比べ、本願発明のセリウム化合物の粉碎では、粒径の小さい粉碎メディアを多く用いることと、ボールミルの回転速度を低くすることで粒度分布の狭いセリウム化合物、とりわけ酸化セリウムに粉碎することができる。

【0021】

ピーズをアームやディスクで強制的に回転させる粉碎方式のサンドグラインダ

ーやアトライターなどは、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が 1.2 ~ 1.9 (ビーズの充填量では内容積に対して 63 ~ 97%) の粉碎条件で行われている。しかし粉碎メディアを強制回転するため、局所的な過粉碎は避けがたい。そのため微細粒子が多く生成し、粒度分布がシャープな酸化セリウム粒子が得られにくい。

【0022】

ボールミル容器の半径 r が 50 cm より大きくすると、もち上げられるビーズのポテンシャルエネルギーが大きくなり自然落下による衝突エネルギーが大きくなるため、過粉碎が起こり粉碎粒子の粒度分布がブロードになるので好ましくない。また容器の半径 r が 5 cm より小さいと、バッチ当たりの粉碎量が少な過ぎてコストが非常に高くなり好ましくない。このため容器の半径 r は、5 cm 以上 50 cm 以下が好ましく、更に 10 cm 以上 40 cm 以下がより好ましい。

【0023】

ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が 1.9 (ビーズの充填量では内容積に対して 97%) を越えると粉碎速度が著しく低下するため経済的でない。ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が 1.2 ~ 1.9 (ビーズの充填量では内容積に対して 63 ~ 97%) が好ましく、更に H_b / r は 1.3 ~ 1.7 がより好ましい。

【0024】

ビーズの材質は、酸化セリウムより硬い部分安定化ジルコニア、アルミナ、ムライト、シリカが好ましく、このうちビーズの磨耗が少ない部分安定化ジルコニアが最も好ましい。

【0025】

ビーズの大きさは、0.3 ~ 25 mm ϕ が好ましい。ビーズの大きさが 0.3 mm ϕ より小さくなるとビーズの自重が小さくなりすぎ粉碎効率が著しく低下する。またビーズの大きさが 25 mm ϕ より大きいとビーズ同士の衝突エネルギーが大きくなり、局所的に過粉碎が起こり微細粒子が生成しやすくなる。

【0026】

本願発明のセリウム化合物の粉碎方法、とりわけ酸化セリウム粒子の製造方法

においては、湿式粉碎でも乾式粉碎でも適応が可能である。

【0027】

湿式法では粉碎する際に水性媒体に硝酸、酢酸などの無機酸、水酸化テトラメチルアンモニウム、ヘキサメタリン酸アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウムなどのアンモニウム塩等の分散剤又はpH調整剤を添加して粉碎することができる。

【0028】

本願発明のボールミル容器の材質は、ステンレス、鉄などの金属、アルミナ、ムライトなどのセラミックス、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エンジニアリングプラスチックなどの樹脂が挙げられるが、粉碎時の不純物の混入や材質の硬さを考慮すると樹脂製容器が好ましい。

【0029】

本発明で得られるセリウム化合物は、遠心沈降法の測定粒子径で50～600nmの範囲にあり、従来の粉碎方法よりも400nmを越える粗大粒子の全粒子中に占める割合が少ない。また30nm未満の微細粒子の全粒子中に占める割合も少なく、このような粒度分布が狭いセリウム化合物の粒子を製造することができる。

【0030】

湿式法で粉碎する場合は、セリウム化合物を10～60重量%で含有するpH3～11の水性媒体を用いて1～72時間にわたり粉碎する事により、上記粒子径と粒度分布を有するセリウム化合物を10～60重量%で含有するpH3～11の範囲のセリウム化合物スラリーが得られる。特に酸化セリウムを含有する水性媒体から酸化セリウムスラリーを製造するのに有用である。

【0031】

本発明において採用した分析法は下記の通りである。

(1) pH測定

pH計（（株）東亜電波工業製、HM-30S）を用いて測定した。

(2) 電気伝導度の測定

電気伝導度計（（株）東亜電波工業製、CM-30G）を用いて測定した。

(3) 遠心沈降法による粒子径の測定

遠心沈降法粒子径測定装置（（株）島津製作所製、CP-3）を用いてD50の平均粒子径を測定し、遠心沈降法による粒子径とした。

(4) ガス吸着法による比表面積から換算した粒子径

水性酸化セリウムスラリーを所定の条件で乾燥した試料を窒素吸着法比表面積計（QUANTACHROME社製、MONOSORB MS-16型）を用いて比表面積 S_w （ m^2/g ）を測定し、球体粒子として換算して粒子径（BET法換算粒子径）を求めた。

(5) 小粒子量の測定方法

純水で固形分17重量%に希釈した粉碎スラリー37gを50mlの遠心管に仕込み3000rpm（ $G=1000$ ）で10分間遠心分離した後、上澄み液を22.5g採取し、110℃で乾燥して得られた粉末の重量を遠心前のスラリー中の固形分で割り、小粒子量を求めた。この小粒子は、透過型電子顕微鏡観察で30nmより小さい粒子であった。

(6) 大粒子のBET法粒子径の測定方法

純水で固形分15重量%に希釈した粉碎スラリー115gを100mlのガラス製沈降管に仕込み、1日後、低部から2mlのスラリーを回収した。回収したスラリーを所定の条件で乾燥した後、(4)と同様に比表面積値を測定しBET法粒子径を求め、大粒子のBET法換算粒子径とした。

(7) 走査型電子顕微鏡による観察

試料を走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、FE-SEM S-4100）にて、その観察試料の電子顕微鏡写真を撮影して観察した。

(8) 粉末X線回折の測定

X線回折装置（日本電子（株）製、JEOL JDX-8200T）を用いて測定した。

【0032】

【実施例】

実施例1

走査型電子顕微鏡観察で0.2～3 μm の棒状粒子を有し、レーザー回折法の

平均粒子径が $3.2\mu\text{m}$ 、BET法での比表面積が $128\text{m}^2/\text{g}$ の市販の酸化セリウム 150kg を 1m^3 ガス焼成炉で 1100°C で5時間焼成し、黄白色の粉末を得られた。得られた粉体を、X線回折装置で測定したところ回折角度 $2\theta = 28.6^\circ$ 、 47.5° 及び 56.4° に主ピークを有し、ASTMカード34-394に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特徴ピークと一致した。走査型電子顕微鏡で観察したところこの酸化セリウム焼成粉は、 $150\sim 300\text{nm}$ の一次粒子径を有する凝集粒子であった。また比表面積は $2.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0033】

半径 15cm ×長さ 34cm のポリエチレン製容器に $1\text{mm}\phi$ の部分安定化ジルコニアビーズ 59kg を仕込み（この時 $H_b/r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は 71% であった。）、更に 1100°C 焼成で得られた酸化セリウム粉末 5.9kg 、純水 11.8kg 及び 10% 硝酸 47g を仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 77\text{rpm}$ の 39% に相当する回転速度である 30rpm で18時間粉碎した。これにより、固形分濃度 33% 重量%、 $\text{pH}5.9$ 、電気伝導度 $318\mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥した粉の比表面積は $7.1\text{m}^2/\text{g}$ であるためBET法換算粒子径は 117nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径が $100\sim 300\text{nm}$ であり、遠心沈降法での平均粒子径が 260nm である。また 30nm より小さい小粒子の割合が 1.5% で、大粒子のBET法換算粒子径は 140nm であった。

【0034】

実施例2

半径 15cm ×長さ 73cm のポリエチレンライニングのボールミル容器に $1\text{mm}\phi$ のジルコニアビーズ 135kg 仕込み（この時 $H_b/r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は 70% であった。）、更に実施例1の 1100°C 焼成で得られた酸化セリウム粉末 13.5kg 、純水 27.0kg 及び 10% 硝酸 107g を仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 77\text{rpm}$ の 45% に相当する 35rpm で16時間粉碎した。これにより、固形分濃度 33% 重量%、 $\text{pH}5.8$ 、電気伝導度 $350\mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 30

0℃で乾燥した粉の比表面積は $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法換算粒子径は 114 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径が $100 \sim 300 \text{ nm}$ であり、遠心沈降法での平均粒子径が 280 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合が 1.3% で、大粒子のBET法換算粒子径は 138 nm であった。

【0035】

比較例 1

半径 $15 \text{ cm} \times$ 長さ 34 cm のポリエチレン製容器に $1 \text{ mm} \phi$ のジルコニアビーズ 25.1 kg 仕込み（この時 $H_b/r = 0.66$ であり、ビーズ充填量は 30% であった。）、更に実施例1で得られた酸化セリウム粉末 2.5 kg 、純水 5.0 kg 及び 10% 硝酸 20 g を仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 77 \text{ rpm}$ の 39% に相当する 30 rpm で 12 時間粉碎することにより、固形分濃度 33 重量%、 $\text{pH} 5.9$ 、電気伝導度 $318 \mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥した粉の比表面積は $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法換算粒子径は 113 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での一次粒子径が $30 \sim 300 \text{ nm}$ であり、遠心沈降法での平均粒子径が 290 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 2.5% で、大粒子のBET法換算粒子径は 163 nm であった。

【0036】

比較例 2

半径 $37 \text{ cm} \times$ 長さ 73 cm のナイロン製容器に $1 \text{ mm} \phi$ のジルコニアビーズ 169 kg を仕込み（この時 $H_b/r = 0.42$ であり、ビーズ充填量は 15% であった。）、更に実施例1で得られた酸化セリウム粉末 16.7 kg 、純水 33.8 kg 及び 10% 硝酸 134 g を仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 49 \text{ rpm}$ の 25% に相当する 12 rpm で 13 時間粉碎することにより、固形分濃度 33 重量%、 $\text{pH} 5.5$ 、電気伝導度 $248 \mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥した粉の比表面積は $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法換算粒子径は 116 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径が $25 \sim 300 \text{ nm}$ であり、遠心沈降法での平均粒子径が 290 nm で

あった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 3.0 % で、大粒子の B E T 法換算粒子径は 168 nm であった。

【 0 0 3 7 】

比較例 3

半径 15 cm × 長さ 73 cm のナイロン製容器に 1 mm ϕ のジルコニアビーズ 135 kg を仕込み（この時 $H_b / r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は 70 % であった。）、更に実施例 1 で得られた酸化セリウム粉末 13.5 kg、純水 27.0 kg 及び 10 % 硝酸 107 g を仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 77$ rpm の 58 % に相当する 45 rpm で 12 時間粉碎することにより、固形分濃度 33 重量%、pH 6.3、電気伝導度 $92 \mu m / S$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300 °C で乾燥した粉の比表面積は $7.2 m^2 / g$ で、B E T 法換算粒子径は 116 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径が 30 ~ 300 nm であり、遠心沈降法での平均粒子径が 148 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 2.3 % で、大粒子の B E T 法換算粒子径は 160 nm であった。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

第 1 表

項目	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
実施例 1	15	1.4	30	117	1.5	140
実施例 2	15	1.4	35	114	1.3	138
比較例 1	15	0.66	30	113	2.5	163
比較例 2	37	0.42	12	116	3.0	168
比較例 3	15	1.4	45	116	2.3	160

表 1 中で項目 (I) はボールミル容器の半径 (cm)、項目 (II) は $H_b /$

r 比、項目 (I I I) は回転速度 (r p m)、項目 (I V) は水性酸化セリウムスラリーの B E T 法換算粒子径 (n m)、項目 (V) は全粒子中に占める 3 0 n m より小さい小粒子の割合 (%)、項目 (V I) は大粒子の B E T 法換算粒子径である。

【 0 0 3 9 】

第 1 表で示した実施例 1 ~ 2 と比較例 1 ~ 3 の水性酸化セリウムスラリーの B E T 法換算粒子径は、いずれも 1 1 3 ~ 1 1 7 n m の範囲にあり、ほぼ同等といえる。しかし、実施例 1、2 と比較例 1、2 を比較すると、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が小さい (ビーズの充填率が小さい) 比較例 1 及び 2 は、全粒子中に占める 3 0 n m より小さい小粒子の割合が多いこと、及び大粒子の B E T 法換算粒子径が大きいで粗大粒子が多く存在することから、実施例 1 及び実施例 2 よりも粒度分布が広いことがわかる。

【 0 0 4 0 】

また、ボールミル容器の回転速度を速くした比較例 3 も、全粒子中に占める 3 0 n m より小さい小粒子の割合が多く、しかも大粒子の B E T 法換算粒子径が大ききことから粒度分布が広いことがわかる。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本願発明は酸化セリウム粒子の粉碎方法に関するものである。また本願発明の酸化セリウム粒子は、微細粒子と粗大粒子が少ない粒度分布のシャープなものが得られるためシリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、ガラス製ハードディスク、半導体デバイスの酸化膜の研磨剤として、研磨測度が速く、スクラッチの少ない高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ボールミル装置を用いる酸化セリウム粒子に適した粉砕方法を提供する。

【解決手段】 セリウム化合物を粉砕メディアを用いてボールミル装置により粉砕する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉砕メディアの深さ H_b との H_b / r 比が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299 / r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉砕方法。セリウム化合物の粉砕が湿式又は乾式で行われる。上記方法を用いるセリウム化合物スラリーの製造方法。セリウム化合物が酸化セリウムである上記方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
氏 名 日産化学工業株式会社